

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Januar 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/05710 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C02F 1/42

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06556

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juli 2000 (11.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 33 696.2 17. Juli 1999 (17.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): DYNEON GMBH & CO. KG [DE/DE]; 84504
Burgkirchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BURKARD, Georg
[DE/DE]; Trostberger Strasse 107, 84503 Altötting (DE).
HINTZER, Klaus [DE/DE]; Lindenstrasse 16a, 84556
Kastl (DE). LÖHR, Gernot [DE/DE]; Schneibsteinstrasse
6, 84508 Burgkirchen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: DYNEON GMBH & CO. KG;
D-84504 Burgkirchen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING FLUORINATED EMULSIFIERS FROM AQUEOUS PHASES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR RÜCKGEWINNUNG FLUORIERTER EMULGATOREN AUS WÄSSRIGEN PHASEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for recovering fluorinated emulsifiers from an aqueous phase containing small quantities of fluoro-polymer particles. According to the inventive method, the aqueous phase is treated with a small quantity of a non-ionic surface-active agent, the treated aqueous phase is brought into contact with an anionic exchanger resin, and the adsorbed emulsifier is separated from the exchanger resin. The fine particle fluoro polymer can be quantitatively precipitated in the untreated aqueous phase or the eluate.

(57) Zusammenfassung: Fluorierte Emulgatoren können aus einer wässrigen Phase zurückgewonnen werden, die kleine Mengen an Fluorpolymerteilchen enthält, indem man die wässrige Phase mit einer geringen Menge eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels behandelt, die so eingestellte wässrige Phase in Kontakt mit einem anionischen Austauschharz bringt und den adsorbierten Emulgator aus dem Austauscherharz freisetzt. Hierbei kann in der unbehandelten wässrigen Phase oder dem Eluat das feinteilige Fluorpolymer mit Flockungsmitteln quantitativ gefällt werden.

WO 01/05710 A1



1

2

3

4

5

Beschreibung

5

Verfahren zur Rückgewinnung fluorierter
Emulgatoren aus wäßrigen Phasen

10

Die Erfindung betrifft die Aufarbeitung von Abwässern, insbesondere von schwach belasteten Abwässern, die fluoriierte Emulgatoren enthalten, wie sie bei der Polymerisation fluorierter Monomere eingesetzt werden, da sie keine telogenen Eigenschaften haben. Vor allem werden die Salze, vorzugsweise die Alkali- oder Ammoniumsalze, von perfluorierten oder teilfluorierten Alkylcarbonsäuren oder -sulfonsäuren verwendet. Diese Verbindungen werden durch Elektrofluorierung oder durch die Telomerisation fluorierter Monomere hergestellt, was mit hohem Aufwand verbunden ist. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, diese Wertstoffe aus Abwässern wiederzugewinnen.

25

Aus der US-A-5 442 097 ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von fluorierten Carbonsäuren in verwertbarer Form aus verunreinigten Ausgangsmaterialien bekannt, wobei man aus diesen Materialien im wäßrigen Medium mit einer hinreichend starken Säure die fluoriierte Carbonsäure nötigenfalls freisetzt, diese mit einem geeigneten Alkohol umsetzt und den gebildeten Ester abdestilliert. Als Ausgangsmaterial kann hierbei eine Polymerisationsflotte dienen, insbesondere aus der sogenannten Emulsionspolymerisation, bei der das Fluorpolymer in Form kolloidaler Teilchen mit Hilfe relativ hoher Mengen an Emulgator hergestellt wird. "Polymerisationsflotte" ist hierbei das Abwasser, das bei der Isolierung des Fluorpolymers durch Koagulation (ohne weitere Verfahrensschritte wie Wäschen) anfällt. Dieses

35

Verfahren hat sich sehr gut bewährt, setzt aber eine gewisse Konzentration an fluorierter Carbonsäure im Ausgangsmaterial voraus.

5 Die destillative Rückgewinnung der fluorierten Carbonsäuren kann auch in Abwesenheit von Alkoholen durchgeführt werden. Bei dieser Verfahrensvariante wird die Fluorcarbonsäure in Form eines hochkonzentrierten Azeotrops abdestilliert. Diese Verfahrensvariante ist
10 aber aus energetischen Gründen technisch nicht vorteilhaft. Außerdem ist das resultierende Abwasser stärker belastet als vor der Behandlung.

Aus der DE-A-20 44 986 ist ein Verfahren zur Gewinnung
15 von Perfluorcarbonsäuren aus verdünnter Lösung bekannt, wobei man die verdünnte Lösung der Perfluorcarbonsäuren in Adsorptionskontakt mit einem schwachbasischen Anionen-Austauscherharz bringt und dadurch die in der Lösung enthaltene Perfluorcarbonsäure an das Anionen-
20 Austauscherharz adsorbiert, das Anionen-Austauscherharz mit einer wäßrigen Ammoniaklösung eluiert und damit die adsorbierte Perfluorcarbonsäure in das Elutionsmittel überführt und schließlich die Säure aus dem Eluat gewinnt. Für eine vollständige Elution werden jedoch
25 relativ große Mengen an verdünnter Ammoniaklösung benötigt und außerdem ist dieses Verfahren sehr zeitraubend. Diese Nachteile überwindet das aus der US-A-4 282 162 bekannte Verfahren zur Elution von an Anionenaustauschern adsorbierten fluorierten
30 Emulgatorsäuren, bei dem die Elution der adsorbierten fluorierten Emulgatorsäure aus dem Anionenaustauscher mit einem Gemisch aus verdünnter Mineralsäure und einem organischen Lösungsmittel vorgenommen wird. Bei diesem
Verfahren wird durch den Einsatz der Säure gleichzeitig
35 die Regeneration des Austauscherharzes bewirkt.

Die Verwendung von Anionen-Austauscherharzen bei der Abwasserbehandlung im technischen Maßstab wird essentiell behindert durch die Anwesenheit von Fluoropolymer-Latex-Partikel. Die Latex-Partikel sind anionisch stabilisiert und werden folglich im Anionen-Austauscherharz koaguliert. Dadurch wird die Austauscherkolonne verstopft.

Diese Schwierigkeit überwindet ein vorgeschlagenes Verfahren zur Gewinnung von fluorierten Emulgatorsäuren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die im Abwasser feinverteilten Feststoffe mit einem Tensid beziehungsweise einer oberflächenaktiven Substanz stabilisiert und anschließend die fluorierten Emulgatorsäuren an ein Anionentauscherharz bindet und aus diesem die fluorierten Emulgatorsäuren eluiert (WO-A-99/62830). In den Beispielen werden nichtionische Tenside in einer Konzentration von 100 bis 400 mg/l eingesetzt.

Es wurde nun ein Verfahren zur Rückgewinnung fluorierter Emulgatoren aus einer wäßrigen Phase gefunden, wobei diese wäßrige Phase neben dem Emulgator kleine Mengen von Fluorpolymerteilchen sowie gegebenenfalls weitere Substanzen enthält, wobei man

- einen oberen Konzentrationswert eines nichtionischen oberflächenaktiven Stoffes bestimmt, unterhalb dem keine weitere Abnahme in der Desorption des an einen Anionenaustauscher gebundenen Emulgators auftritt,
- die wäßrige Phase auf eine Konzentration an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel zwischen dem so bestimmten oberen Konzentrationswert oder einer niedrigeren, noch zur Vermeidung einer Koagulation der Polymerteilchen wirksamen Konzentration einstellt,

- die so eingestellte wäßrige Phase in Kontakt mit einem anionischen Austauscherharz bringt, um die Adsorption des Emulgators an das Austauscherharz zu bewirken und
- den Emulgator aus dem Austauscherharz freisetzt.

5

Die geeignete Konzentration an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel ist abhängig von der Art des Polymers, vom oberflächenaktiven Mittel und gegebenenfalls von weiteren in der wäßrigen Phase enthaltenen Stoffen. Es ist deshalb ratsam, für jedes zu behandelnde Abwasser die geeigneten Konzentrationsgrenzen an dem nichtionischen oberflächenaktiven Mittel zu bestimmen. Üblicherweise genügt eine Konzentration von höchstens 10 ppm, meistens eine Konzentration im Bereich von 5 bis 0,1 ppm.

15

Da es sich - wie vorstehend genannt - bevorzugt um schwach belastete Abwässer handelt, die erfindungsgemäß bearbeitet werden können, werden sinnvollerweise nur so wenig Hilfschemikalien wie nötig dem Abwasser zugesetzt, um nicht eine neue Belastung für die weitere Aufarbeitung des Abwassers herbeizuführen. Will man andererseits in der industriellen Praxis, bei der gegebenenfalls Gemische verschiedener Abwässer vereinigt aufgearbeitet werden, die jeweilige Bestimmung der Grenzwerte vermeiden, so kann man in der Regel mit einem Mittelwert von etwa 3 ppm problemlos arbeiten.

20

25

Ein weiterer Vorteil des Einsatzes geringer Mengen an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel ist neben der Vermeidung unnötiger Kosten auch die Unterdrückung des Schäumens, das im industriellen Maßstab sehr lästig sein kann und gegebenenfalls eine weitere Belastung des Abwassers mit Schaumdämpfern erfordert.

30

35

Bei der Herstellung von Fluorpolymeren wie Polytetrafluorethylen, Fluorthermoplasten und Fluorelastomeren werden die Polymeren durch Koagulation abgetrennt, wobei diese mechanisch mit hohen Scherverhältnissen oder chemisch durch Fällen mit Mineralsäuren oder anorganischen Salzen erfolgt. Die koagulierten Fluorpolymeren werden üblicherweise agglomeriert und mit Wasser gewaschen. So ergeben sich relativ hohe Mengen an Prozeßabwässern, nämlich üblicherweise etwa 5 bis 10 t Abwasser pro 1 t Fluorpolymer. Bei diesen Prozeßschritten wird der fluoriierte Emulgator zum größten Teil ausgewaschen und findet sich so im Abwasser. Die Konzentration beträgt üblicherweise wenige Millimol pro Liter entsprechend zu etwa 1000 ppm. Neben den bereits genannten Bestandteilen enthält das Abwasser weiterhin Chemikalien aus der Polymerisation wie Initiatoren und Puffer, die etwa in der gleichen Größenordnung wie der Emulgator vorliegen und sehr geringe Mengen an Fluorpolymer-Latex-Teilchen, die nicht koaguliert wurden. Der Anteil dieser Latex-Partikel im Abwasser ist üblicherweise unter 0,5 Gew.-%.

Es wurde bereits erwähnt, daß die Herstellung der fluoriierten Emulgatoren mit hohem Aufwand verbunden ist, zumal diese Stoffe in hoher Reinheit eingesetzt werden müssen. Weiterhin sind diese Emulgatoren biologisch schwer abbaubar, weshalb eine möglichst vollständige Abtrennung aus dem Abwasser geboten erscheint. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine praktisch quantitative Rückgewinnung auch aus den vorstehend definierten, schwach belasteten Abwässern.

Ein weiterer Vorteil der geringen Konzentrationen an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel ist die wirksamere Abtrennung der Latex-Partikel aus dem

anionenausgetauschten Abwasser. Vorteilhaft werden diese Partikel mit geringen Mengen organischer Flockungsmittel koaguliert, wobei es sich gezeigt hat, daß die Menge an erforderlichlichem Flockungsmittel mit steigender
5 Konzentration an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel steigt. Die so erhaltenen, nun mit geringen Mengen an oberflächenaktivem Mittel und Flockungsmittel belasteten Fluorpolymere können in Baustoffen verwendet werden und müssen deshalb nicht aufwendig aufgearbeitet oder
10 deponiert werden.

Als nichtionische oberflächenaktive Mittel eignen sich die handelsüblichen Oxethylate und Oxpropylate von organischen Hydroxyverbindungen, wobei aus Gründen des
15 Umweltschutzes nichtaromatische Oxalkylate bevorzugt werden. Bevorzugt werden deshalb Oxethylate von langkettigen Alkoholen eingesetzt.

Organische Flockungsmittel sind zum Beispiel beschrieben in Encycl. Polym. Sci. Engng., Wiley Interscience, New
20 York 7, 211 (1987).

Bei den organischen Flockungsmitteln handelt es sich vorteilhaft um kationische Produkte, beispielsweise
25 Polydiallyldimethylammoniumchlorid.

Kationische Tenside, wie zum Beispiel Didecyldimethylammoniumchlorid, können ebenfalls zur Ausfällung der nichtionischen stabilisierten
30 Latex-Partikel benutzt werden. Ihre Verwendung im technischen Maßstab ist aber problematisch, weil bei unsachgemäßer Durchführung der Fällung eine Umladung der Partikel zu kationisch stabilisierten Latex-Partikel überlagert ist. Dadurch wird der Fällgrad erheblich
35 vermindert.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert.

5 Beispiele

In den folgenden Beispielen wurden Abwässer mechanisch koagulierter Polymerdispersionen eingesetzt, die circa 90 Gew.-% der bei der Polymerisation eingesetzten
10 Perfluorooctansäure sowie Latex-Partikel enthielten. Sie sind nicht mit Waschwässern der agglomerierten Harze verdünnt. Untersucht wurden Abwässer aus der Polymerisation von Tetrafluorethylen mit Ethylen, Perfluor(n-propyl-vinyl)ether, Hexafluorpropen und eines
15 Terpolymers aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen und Vinylidenfluorid sowie Mischungen solcher Abwässer. Da es sich zeigte, daß Abwässer der genannten Terpolymer sowie der Copolymere aus Tetrafluorethylen und des genannten Ethers sowie des Ethylens eher zu Verstopfungen der
20 Austauschersäule führten, wurden diese Abwässer näher untersucht.

Die Dimensionen der Anionenaustauschersäule waren:
Höhe 5 cm, Durchmesser 4 cm, Füllmenge 500 ml,
25 Durchflußgeschwindigkeit 0,5 bis 1 l/h, Arbeitsweise: von oben nach unten. Eingesetzt wurde ein handelsüblicher, starkbasischer Ionenaustauscher
®AMPERLITE IRA 402, Kapazität: 1,2 mmol/ml.

30 Ein Zusetzen der Säule wurde festgestellt, in dem die Durchflußgeschwindigkeit unter konstantem hydrostatischem Druck kontrolliert wurde. Die Versuche wurden bis zum Durchbruch der Perfluorooctansäure durchgeführt. Ein typischer Versuch im Labormaßstab erforderte eine Menge
35 bis zu 150 l. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde am

Beginn und am Ende durch Wägen des ausgetauschten Abwassers für eine gegebene Zeit bestimmt. Eine Abnahme der Durchflußgeschwindigkeit von unter 20 % am Ende des Versuchs wurde als annehmbar erachtet. Zu Beginn des Versuchs war das Anionen-Austauscherharz in der OH⁻-Form. Die Bestimmungsgrenze für die Perfluorooctansäure war 5 ppm.

Beispiel 1

Eingesetzt wurde ein Prozeßabwasser ("Polymerisationsflotte") aus der Polymerisation des Terpolymers aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen und Vinylidenfluorid mit 0,3 Gew.-% Polymer-Latex-Teilchen und 0,1 Gew.-% Perfluorooctansäure. Eingesetzt wurde ein handelsübliches p-Octylphenol-oxethylat ®TRITON X 100 (Rohm & Haas, CAS-Nr. 9002-93-1).

Tabelle 1

Konzentration ®TRITON [ppm]	50	10	3	0,3
Gesamtmenge an durchgesetztem Abwasser [l]	125	150	150	150
Durchflußgeschwindigkeit [l/h]				
Zu Beginn	1,0	1,0	1,0	1,0
Am Ende	0,9	0,95	1,0	1,0
Konzentration an Perfluorooctansäure [ppm] nach				
50 l	< 5	< 5	< 5	< 5
100 l	32	20	< 5	< 5
125 l	> 100	17	11	7
150 l	-	> 100	> 100	> 100

Die Perfluorooctansäure-Konzentrationen nahe dem Durchbruch zeigen ein "Auslaufen" bei höheren Konzentrationen des nichtionischen oberflächenaktiven Mittels. Die nominelle Ionenaustauscherkapazität scheint bei höheren Konzentrationen an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel herabgesetzt.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt mit der Abwandlung, daß als nichtionisches oberflächenaktives Mittel ein handelsüblicher Fettalkoholpolyglykolether ®GENAPOL X 080 (Hoechst AG) eingesetzt wurde.

Tabelle 2

Konzentration ®GENAPOL [ppm]	300	30	3	0,3
Gesamtmenge an durchgesetztem Abwasser [l]	125	125	150	150
Durchflußgeschwindigkeit [l/h]				
zu Beginn	1,0	1,0	1,0	1,0
am Ende	0,9	0,9	0,95	0,95
Konzentration an Perfluor-octansäure [ppm] nach				
50 l	< 5	< 5	< 5	< 5
100 l	23	18	< 5	< 5
125 l	> 100	> 100	12	8
150 l	-	-	> 100	> 100

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch ein
 Prozeßabwasser ("Polymerisationsflotte") aus der
 5 Polymerisation eines Copolymeren von Tetrafluorethylen
 mit Perfluor(n-propyl-vinyl)ether mit einem Gehalt an
 0,1 Gew.-% Perfluorooctansäure und 0,4 Gew.-%
 Polymer-Latex-Partikeln eingesetzt wurde.

10 Tabelle 3

Konzentration ®GENAPOL [ppm]	30	3	0,3
Gesamtmenge an durch- gesetztem Abwasser [l]	150	150	150
Durchflußgeschwindigkeit [l/h]			
zu Beginn	1,0	1,0	1,0
am Ende	0,9	1,0	0,9
Konzentration an Perfluor- octansäure [ppm] nach			
50 l	< 5	< 5	< 5
100 l	< 5	< 5	< 5
125 l	15	7	9
150 l	> 100	> 100	> 100

Beispiel 4

15

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch ein
 Prozeßabwasser ("Polymerisationsflotte") aus der
 Polymerisation eines Copolymeren von Tetrafluorethylen
 mit Ethylen mit 0,2 Gew.-% Perfluorooctansäure und
 20 0,6 Gew.-% Polymer-Latex-Teilchen eingesetzt wurde.

Tabelle 4

Konzentration ®GENAPOL [ppm]	30	3	0,3
Gesamtmenge an durchgesetztem Abwasser [l]	75	75	75
Durchflußgeschwindigkeit [l/h]			
zu Beginn	0,5	0,5	0,5
am Ende	0,45	0,45	0,45
Konzentration an Perfluor-octansäure [ppm] nach			
50 l	< 5	< 5	< 5
100 l	< 5	< 5	< 5
125 l	35	12	10
150 l	> 100	> 100	> 100

5 Beispiel 5

Die in den Tabellen 5 und 6 angegebenen Abwässer wurden mit dem handelsüblichen organischen Flockungsmittel ®MAGNOFLOC 1697 (Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Allied Colloids Company) behandelt. Die minimale Konzentration des Flockungsmittels für eine quantitative Fällung der Latex-Partikel wurde durch Titration bestimmt. Eine 0,1gew.%ige Lösung des Flockungsmittels wurde tropfenweise zu dem Austauscher-Eluat unter mildem Rühren gegeben. Die Latex-Partikel werden praktisch momentan gefällt und setzen sich sehr schnell ab. Das Eintropfen wird beendet, wenn kein weiterer Niederschlag mehr beobachtet wird. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 5: PFOS-freies Prozeßabwasser
(PFOS-Konzentration < 5 ppm)

Abwasser aus	Beispiel 1			Beispiel 3			Beispiel 4		
®GENAPOL Konzentration [ppm]	300	30	3	300	30	3	300	30	3
Minimale Konzentration an Flockungs- mittel [ppm]	23	3,5	2,6	27	3,0	2,7	35	9	7,7

5

Tabelle 6: Unbehandeltes Prozeßabwasser
(PFOS-Konzentration circa 1000 ppm)

Abwasser aus	Beispiel 1			Beispiel 3			Beispiel 4		
®GENAPOL Konzen- tration [ppm]	-	3	30	-	3	30	-	3	30
Minimale Konzen- tration an Flockungsmittel [ppm]	4,6	6	10	8,3	10	15	8,0	10	13

10

Ansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung fluorierter Emulgatoren
aus einer wäßrigen Phase, die neben dem Emulgator
5 kleine Mengen von Fluorpolymerteilchen enthält,
dadurch gekennzeichnet, daß man
 - einen oberen Konzentrationswert eines
nichtionischen oberflächenaktiven Stoffes bestimmt,
unterhalb dem keine weitere Abnahme in der
10 Desorption des an einen Anionenaustauscher
gebundenen Emulgators auftritt,
 - die wäßrige Phase auf eine Konzentration an
nichtionischem oberflächenaktivem Mittel zwischen
dem so bestimmten oberen Konzentrationswert oder
15 einer niedrigeren, noch zur Vermeidung einer
Koagulation der Polymerteilchen wirksamen
Konzentration einstellt,
 - die so eingestellte wäßrige Phase in Kontakt mit
einem anionischen Austauscherharz bringt, um die
20 Adsorption des Emulgators an das Austauscherharz zu
bewirken und
 - den Emulgator aus dem Austauscherharz freisetzt.
2. Verfahren zur Rückgewinnung fluorierter Emulgatoren
25 aus einer wäßrigen Phase, die neben dem Emulgator
kleine Mengen von Fluorpolymerteilchen enthält,
dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Phase auf
eine Konzentration an nichtionischem
oberflächenaktivem Mittel zwischen 10 ppm und einer
30 niedrigeren noch zur Vermeidung einer Koagulation der
Polymerteilchen wirksamen Konzentration einstellt,
die so eingestellte wäßrige Phase in Kontakt mit
einem anionischen Austauscherharz bringt, um die
Adsorption des Emulgators an das Austauscherharz zu
35 bewirken und den Emulgator aus dem Austauscherharz
freisetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Konzentration des nichtionischen oberflächenaktiven Mittels von 5 bis 0,1 ppm beträgt.
- 5 4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische oberflächenaktive Mittel nicht aromatisch ist.
- 10 5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das nichtionische oberflächenaktive Mittel ein Fettalkoholoxethylat ist.
- 15 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei zu der wäßrigen Phase eine wirksame Menge eines organischen Flockungsmittels zugegeben wird, um im wesentlichen die gesamten Fluorpolymer-Partikel auszufällen.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Flockungsmittel ein organisches kationisches Flockungsmittel ist.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Flockungsmittel der unbehandelten oder behandelten wäßrigen Phase zugesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. Application No

PCT/EP 00/06556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C02F1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C02F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 369 266 A (KUHLS JUERGEN ET AL) 18 January 1983 (1983-01-18) column 4, line 64 -column 5, line 11; claims 1,4,5,7	1-8
P,A	WO 99 62858 A (SULZBACH REINHARD ;DYNEON GMBH (DE); FELIX BERND (DE); KAISER THOM) 9 December 1999 (1999-12-09) the whole document	1-8
P,A	WO 99 62830 A (DYNEON GMBH ;FELIX BERND (DE); KAISER THOMAS (DE); BUDESHEIM ARMIN) 9 December 1999 (1999-12-09) cited in the application the whole document	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 2000

Date of mailing of the international search report

28/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serra, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Appl. Application No

PCT/EP 00/06556

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4369266	A	18-01-1983	DE 2908001 B	19-06-1980
			CA 1165926 A	17-04-1984
			DE 3061298 D	20-01-1983
			EP 0015481 A	17-09-1980
			JP 1607007 C	13-06-1991
			JP 2034971 B	07-08-1990
			JP 55120630 A	17-09-1980
WO 9962858	A	09-12-1999	DE 19824614 A	09-12-1999
			AU 4370199 A	20-12-1999
WO 9962830	A	09-12-1999	DE 19824615 A	09-12-1999
			AU 4370299 A	20-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06556

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C02F1/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C02F C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 369 266 A (KUHLS JUERGEN ET AL) 18. Januar 1983 (1983-01-18) Spalte 4, Zeile 64 -Spalte 5, Zeile 11; Ansprüche 1,4,5,7	1-8
P,A	WO 99 62858 A (SULZBACH REINHARD ;DYNEON GMBH (DE); FELIX BERND (DE); KAISER THOM) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) das ganze Dokument	1-8
P,A	WO 99 62830 A (DYNEON GMBH ;FELIX BERND (DE); KAISER THOMAS (DE); BUDESHEIM ARMIN) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serra, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06556

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4369266	A	18-01-1983	DE	2908001 B	19-06-1980
			CA	1165926 A	17-04-1984
			DE	3061298 D	20-01-1983
			EP	0015481 A	17-09-1980
			JP	1607007 C	13-06-1991
			JP	2034971 B	07-08-1990
			JP	55120630 A	17-09-1980
<hr/>					
WO 9962858	A	09-12-1999	DE	19824614 A	09-12-1999
			AU	4370199 A	20-12-1999
<hr/>					
WO 9962830	A	09-12-1999	DE	19824615 A	09-12-1999
			AU	4370299 A	20-12-1999
<hr/>					